

25.11.2004

PA 1213987

**THE UNITED STATES OF AMERICA****TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:****UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE****United States Patent and Trademark Office**

October 21, 2004

REC'D 16 DEC 2004

WIPO PCT

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM  
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK  
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT  
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A  
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/508,876

FILING DATE: October 07, 2003

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

By Authority of the  
**COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

**H. L. JACKSON**

Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

15915 U.S. PTO

MODIFIED PTO 17302 U.S. PTO 60/508876 100703

**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**  
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)			
Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Masakazu OKA		Kawasaki	Japan
<input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto			
TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)			
PRODUCTION PROCESS OF TETRAFLUOROSILANE, TETRAFLUOROSILANE OBTAINED BY THE PRODUCTION PROCESS AND USE THEREOF			
CORRESPONDENCE ADDRESS			
Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:			
WASHINGTON OFFICE			
23373			
CUSTOMER NUMBER			
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)			
<input checked="" type="checkbox"/> Specification in JAPANESE	Number of Pages	11	<input type="checkbox"/> CD(s), Number
<input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s)	Number of Sheets	2	<input type="checkbox"/> Other (specify)
<input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76			
METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT			
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.			FILING FEE AMOUNT (\$)  \$160.00
<input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
<input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.			
The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.			
<input checked="" type="checkbox"/> No.			
<input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:			

Respectfully submitted,

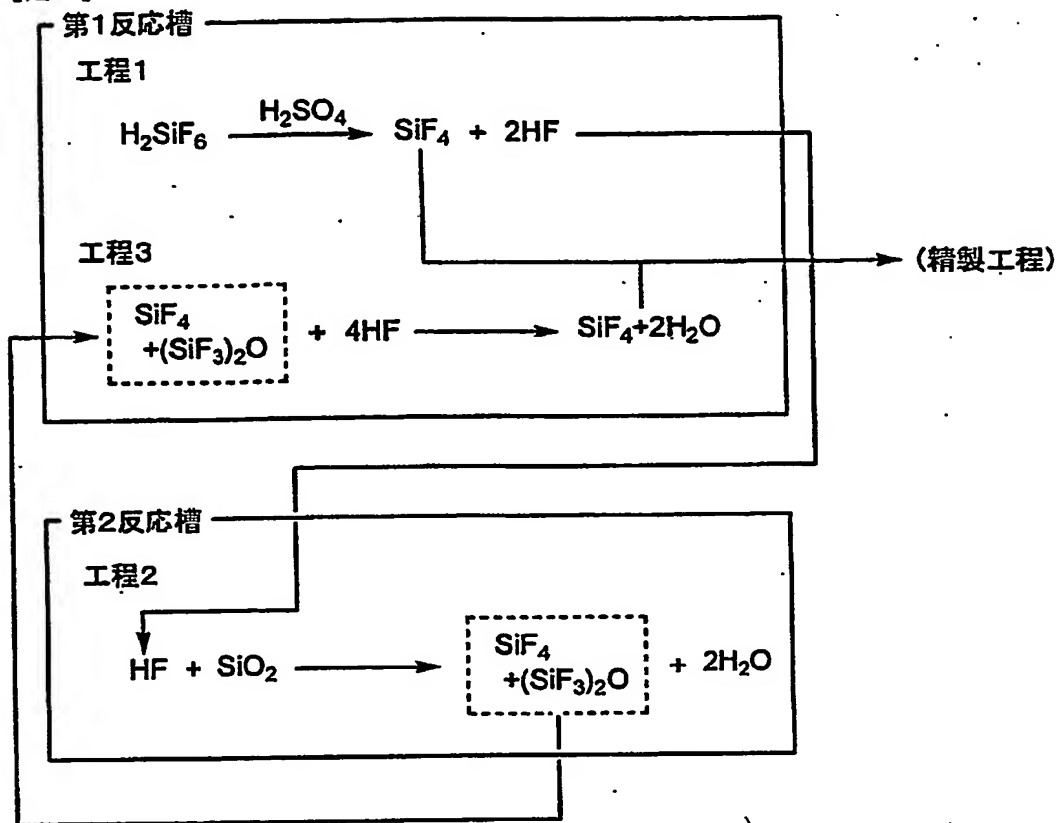
SIGNATURE Bruce E. Kramer DATE October 7, 2003

TYPED or PRINTED NAME Bruce E. Kramer REGISTRATION NO. 33,725

TELEPHONE NO. (202) 293-7060 DOCKET NO. P77833

**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】図面  
【図 1】



2003-333061

Inventor: M. OKA

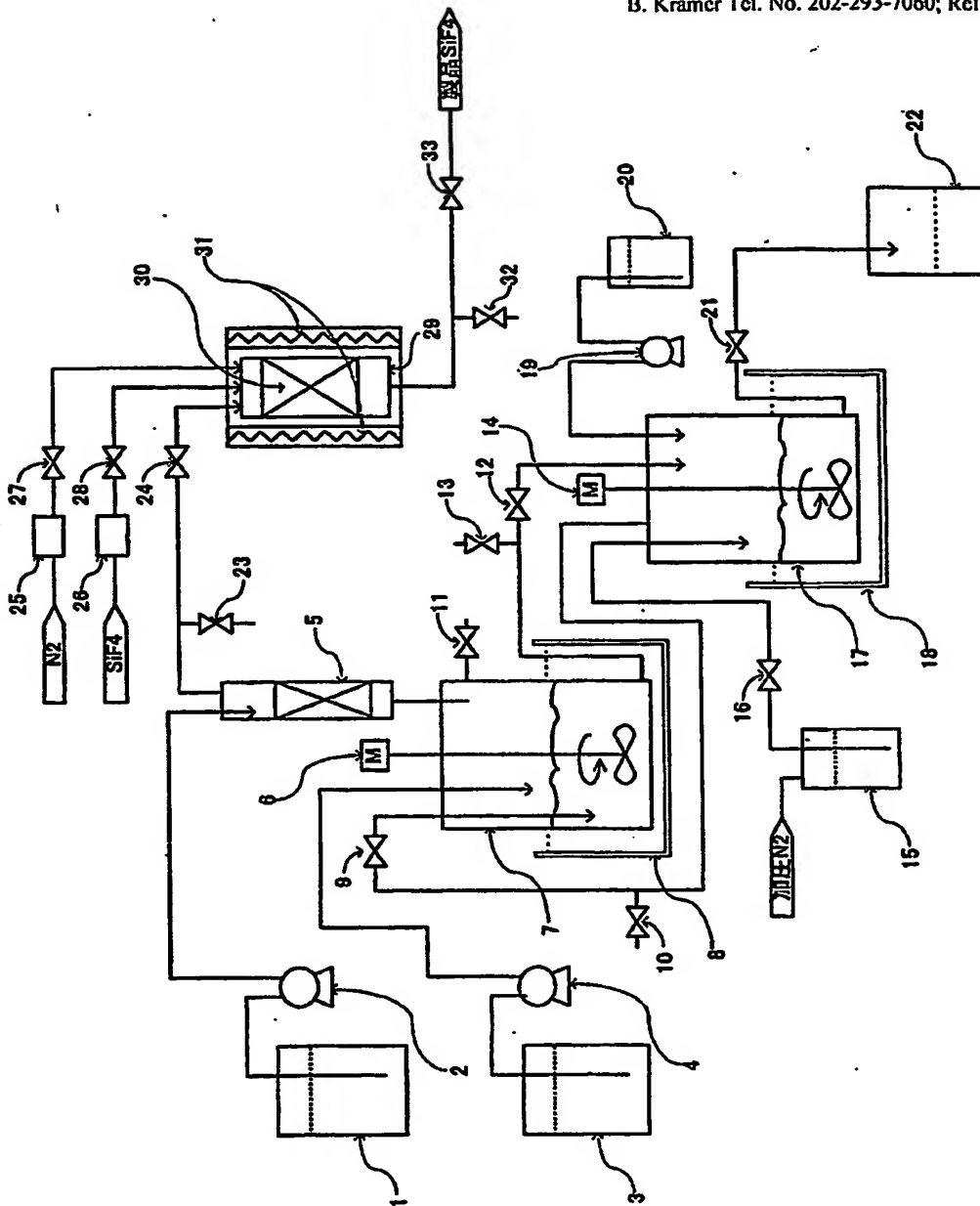
Provisional Appl. No: to be assigned: Filed 10/7/03

"Production Process of Tetrafluorosilane."

B. Kramer Tel. No. 202-293-7060; Ref.: P77833

2 of 2

【図 2】



## 【書類名】明細書

【発明の名称】テトラフルオロシランの製造方法、該方法によって得られるテトラフルオロシランおよびその用途

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、テトラフルオロシランの製造方法、該方法によって得られるテトラフルオロシランおよびその用途に関する。

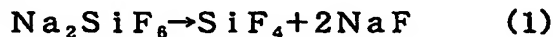
## 【背景技術】

【0002】

テトラフルオロシラン ( $\text{SiF}_4$ ) は、例えば光ファイバー用原料、半導体用原料、太陽電池用原料として高純度品が求められている。

$\text{SiF}_4$  の製造方法としては種々の方法が知られている。

例えば、古くから知られている方法としてヘキサフルオロケイ酸塩を熱分解する方法がある。



【0003】

しかし、ヘキサフルオロケイ酸塩等のケイフッ化金属塩には  $\text{H}_2\text{O}$  や微量ではあるが、酸素含有ケイ酸化合物 (例えば  $\text{SiO}_2$ ) が不純物として含まれている。このため、十分な前処理を行わなければ、熱分解を行なったとき、前記不純物と  $\text{SiF}_4$  が反応してヘキサフルオロジシロキサン ( $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ ) が生成する (後述の式 (3) 参照)。

【0004】

また、濃硫酸の存在下、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{HF}$  を反応させることによって  $\text{SiF}_4$  を製造する方法 (特許文献1：特開昭57-135711号公報) が知られている。



【0005】

しかし、この方法では、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{HF}$  の反応モル比が理論モル比に近づくと、生成した  $\text{SiF}_4$  と  $\text{SiO}_2$  が反応してヘキサフルオロジシロキサン ( $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ ) を生成するという問題がある。

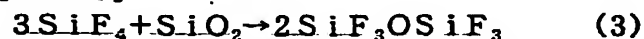
【0006】

$\text{SiF}_4$  の他の製造方法として、ヘキサフルオロケイ酸 ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) 水溶液を、濃硫酸で脱水分解して  $\text{SiF}_4$  を製造する方法 (特許文献2：特開平9-183608号公報) が知られている。しかし、この方法では、前記熱分解反応と同様にフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) が副生する。上記文献の方法では原料の  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  を燐酸製造工程の副生物として取り出し、副生した  $\text{HF}$  を燐酸製造工程に戻して処理しているが、燐酸製造工程が前提となる方法であるため、多様な原料に対応することが難しい。

【0007】

また、他の製造方法として、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  を垂直塔中に供給し、硫酸により分解し  $\text{SiF}_4$  を製造する方法が知られている (特許文献3：特開昭60-11217号公報)。この方法でも上記と同様にフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) が副生し、 $\text{HF}$  が硫酸中に含まれた状態で回収されるという問題点がある。また、 $\text{SiO}_2$  を  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  に懸濁させて  $\text{HF}$  と反応させる方法が記載されているが、 $\text{HF}$  と当量モルの  $\text{SiO}_2$  を供給した場合、副生物として ( $\text{SiF}_3$ )<sub>2</sub>O が生成するという問題がある。

【0008】



また、 $\text{SiF}_4$  中に ( $\text{SiF}_3$ )<sub>2</sub>O、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  等の不純物ガスが含まれている場合、S

$\text{SiF}_4$ をシリコン薄膜の原料として用いると酸素混入の原因となるため、半導体やファイバー特性に悪影響を及ぼす。従って、不純物の少ない高純度 $\text{SiF}_4$ の要求が高まっている。

【0009】

$(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ あるいは $\text{HF}$ を含む $\text{SiF}_4$ の精製方法として、例えば $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む $\text{SiF}_4$ を吸着剤により処理する方法が知られている（特許文献4：特開昭57-156317号公報）。しかしながら、使用後の吸着剤を加熱して再生すると、初期の吸着能力が発揮できないことがある。この原因は定かではないが、吸着した $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が吸着剤細孔内で分解するためと考えられる。分解により生成した $\text{SiO}_2$ は吸着細孔を閉塞し、吸着剤の再生使用を困難にするため、吸着剤を廃棄物として処理しなければならない問題がある。さらに、ガス流通前の吸着剤焼成が十分でないと、水分との副反応により、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を生成する原因になる。

【0010】

【特許文献1】特開昭57-135711号公報

【特許文献2】特開平9-183608号公報

【特許文献3】特開昭60-11217号公報

【特許文献4】特開昭57-156317号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明はこのような背景の下になされたものであって、ヘキサフルオロケイ酸を原料として用いるテトラフルオロシランの製造方法において、従来の熱分解法や硫酸分解法で問題となっている不純物（特にヘキサフルオロジシロキサン）を効率的に減少させるとともに副生 $\text{HF}$ の問題を解消して高純度テトラフルオロシランを製造する方法およびその用途を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ を硫酸により分解し $\text{SiF}_4$ を製造する工程1と、工程1で硫酸に溶解した $\text{HF}$ と $\text{SiO}_2$ を反応させ $\text{SiF}_4$ を生成させる工程2と、工程2で生成する $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む $\text{SiF}_4$ を工程1に戻し、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と $\text{HF}$ を反応させ $\text{SiF}_4$ と水にする工程3を含む方法により $\text{SiF}_4$ を製造し得ること、さらに得られた $\text{SiF}_4$ を濃硫酸に接触させる工程とモレキュラーシービングカーボンに接触させる工程を行なうことにより一層純度の高い $\text{SiF}_4$ が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔14〕に示される $\text{SiF}_4$ の製造方法、該方法によって得られるテトラフルオロシランおよびその用途に関する。

〔1〕ヘキサフルオロケイ酸を硫酸により分解してテトラフルオロシランを製造する方法において、

第1の反応器でヘキサフルオロケイ酸を濃硫酸中で分解しテトラフルオロシランとフッ化水素とし、生成したテトラフルオロシランを取り出す工程（工程1）、

フッ化水素を含有する工程1の濃硫酸溶液の少なくとも一部を第2の反応器に移して、フッ化水素と第2反応器に供給する二酸化ケイ素とを反応させヘキサフルオロジシロキサンを含むテトラフルオロシランを生成する工程（工程2）、及び

工程2で得られたヘキサフルオロジシロキサンとテトラフルオロシランを含む反応物

を第1の反応器に戻して反応物中のヘキサフルオロジシロキサンをフッ化水素と反応させてテトラフルオロシランに転換し、テトラフルオロシランを工程1のテトラフルオロシランと共に取り出す工程（工程3）を有することを特徴とするテトラフルオロシランの製造方法。

〔2〕ヘキサフルオロケイ酸水溶液と濃硫酸を第1反応器に、二酸化ケイ素を第2反応器に、各々、連続的または間欠的に供給して、第1反応器から連続的にテトラフルオロシランを取り出す前記〔1〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔3〕第1反応器及び第2反応器の硫酸濃度を70質量%以上に維持する前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔4〕第1反応器及び第2反応器の反応温度が60℃以上である前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔5〕第2反応器に供給する二酸化ケイ素の粒度が30μm以下である前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔6〕第1反応器から取り出したテトラフルオロシラン中の不純物をモレキュラーシーピングカーボンに接触させて除去する精製工程を含む前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔7〕除去される不純物がフッ化水素、塩化水素、二酸化イオウ、硫化水素、二酸化炭素の1種以上である前記〔6〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔8〕テトラフルオロシランの分子径より小さい細孔径のモレキュラーシーピングカーボンを使用する前記〔6〕または〔7〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔9〕第1反応器から取り出したテトラフルオロシランを50℃以下の濃硫酸と接触させ、テトラフルオロシランに含まれるフッ化水素を吸収除去する工程を含む前記〔1〕または〔2〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔10〕第1反応器から取り出したテトラフルオロシランを第1反応器に供給する濃硫酸と接触させる前記〔9〕に記載のテトラフルオロシランの製造方法。

〔11〕前記〔1〕乃至〔10〕のいずれかに記載の製造方法により得られるテトラフルオロシランガス。

〔12〕前記〔11〕に記載のテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする光ファイバー製造用ガス。

〔13〕前記〔11〕に記載のテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする半導体製造用ガス。

〔14〕前記〔11〕に記載のテトラフルオロシランガスを含み、遷移金属、リンおよびホウ素の含有量がそれぞれ100ppb以下であることを特徴とする太陽電池製造用ガス。

#### 【0014】

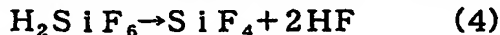
以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の $\text{SiF}_4$ の製造方法は、第1反応器で $\text{H}_2\text{SiF}_6$ を硫酸により分解し $\text{SiF}_4$ を製造する工程1と、工程1の硫酸の少なくとも一部を第2反応器に導入し、工程1で硫酸に溶解したフッ化水素と $\text{SiO}_2$ を反応させ $\text{SiF}_4$ を生成させる工程2と、工程2で生成する $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む $\text{SiF}_4$ を第1反応器の工程1に戻し $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と $\text{H}_2\text{SiF}_6$ より副生するフッ化水素を反応させ $\text{SiF}_4$ とする工程3を実質的に含む $\text{SiF}_4$ の製造方法である。具体的には、図1に示すように、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ の硫酸による分解（工程1）を第1反応器において行ない、副生したHFを含む硫酸の少なくとも一部を第2反

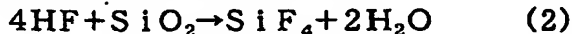
応器に移して $\text{SiO}_2$ と反応させ不純物として $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む $\text{SiF}_4$ を生成し（工程2）、第2反応器で得られた $\text{SiF}_4$ を第1反応器に戻して前記不純物である $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と反応器内に存在する $\text{HF}$ とを反応させ $\text{SiF}_4$ に転換する（工程3）ことにより高純度の $\text{SiF}_4$ として取り出し、必要に応じて適宜精製処理（精製工程）を行なう。

【0015】

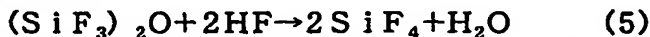
かかるプロセスを採ることにより、工程1：



で生成する $\text{HF}$ の大部分は工程2：



および工程3：



で消費されるため、 $\text{HF}$ 処理の問題が生じない。しかも、工程2による副生物 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を工程3で $\text{SiF}_4$ に転換しているため、全プロセスとして効率的に高純度の $\text{SiF}_4$ を得ることができる。

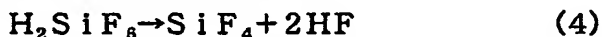
【0016】

以下、各工程について説明する。

工程1で使用される $\text{H}_2\text{SiF}_6$ はどのようなプロセスにより製造されたものであっても問題なく使用することができる。例えば、 $\text{SiO}_2$ と $\text{HF}$ との反応により生成する $\text{H}_2\text{SiF}_6$ や $\text{SiF}_4$ と $\text{HF}$ が反応して生成する $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 等が利用できる。例えば、磷酸製造プロセスにおいて、原料磷鉱石に含まれる $\text{Si}$ 分と $\text{F}$ 分が $\text{H}_2\text{SO}_4$ によって分解するときに大量に副生物として生成する $\text{H}_2\text{SiF}_6$ を安価に利用することができる。

【0017】

工程1の反応は下記の反応：



であり、硫酸が（脱水）分解剤として用いられる。しかし、硫酸濃度が薄い場合は、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ が硫酸中で安定に存在し分解反応が進行しないため好ましくない。そのため硫酸濃度としては、混合後の濃度が70質量%以上であることが好ましく、75質量%以上であることがさらに好ましく、80質量%以上であることが最も好ましい。反応温度が低い場合は分解反応の進行が非常に遅いため実用的でない。60℃以上で分解反応を行なうことで、効率的に $\text{SiF}_4$ を得ることができる。しかしながら、高温にすると分解反応速度は増加するが、分解した副生物である $\text{HF}$ や硫酸中の水分が、硫酸水溶液から揮散する割合が増加するため好ましくない。そのため反応温度は60～120℃が好ましく、80～100℃がさらに好ましい。

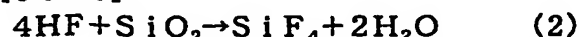
【0018】

なお、第1反応器の形状は特に限定されず、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ の分解に必要な濃硫酸と $\text{H}_2\text{SiF}_6$ との接触時間が得られるものであればよい。分解反応は非常に早く瞬時に終了するため、接触時間は0.1～10秒程度で十分である。

【0019】

工程1において硫酸中で $\text{SiF}_4$ の生成に伴い生じる $\text{HF}$ を硫酸中に溶解した状態で、第2反応器に送液して $\text{SiO}_2$ と反応させることにより、 $\text{SiF}_4$ とすることができる（工程2）。

【0020】



$\text{SiO}_2$ は固体のまま反応させても構わないが、粉末状の $\text{SiO}_2$ を用いる方が溶液内で分散し、効率的な反応を行なうことができるため好ましい。また、 $\text{SiO}_2$ 粉末の反応

器への投入は粉末のまま行なっても良いが、硫酸中に分散させた $\text{SiO}_2$ を供給する方法が、連続投入には有利である。ここで使用する $\text{SiO}_2$ の平均粒子径は細かい方が分散がうまくいくため $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

#### 【0021】

硫酸に分散させる $\text{SiO}_2$ 濃度は使用する粉体の物性（粒径、密度等）によって適宜選択できるが、濃度が低すぎる場合は硫酸供給量が多くなり、また濃度が高すぎる場合はスラリーが固液分離してしまうため、供給濃度としては0.1～30質量%が好ましい。用いる $\text{SiO}_2$ の純度は90%以上が好ましく、99%以上がさらに好ましい。

#### 【0022】

反応温度は、 $60^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $80\sim 100^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。また、加える $\text{SiO}_2$ の量はHFに対して理論モル量（ $1/4$ 倍モル）を添加すれば良いが、 $\text{SiO}_2$ を理論モル比より多くまたは少なく反応させることにより、工程2で排出される硫酸（排硫酸）に含まれるHF、 $\text{SiO}_2$ の濃度を制御することができる。ここで排硫酸は他の目的、例えば、燐酸の分解工程で再利用することや、制御のための分析方法を考えると、HFが僅かに過剰な条件で反応することが好ましい。

#### 【0023】

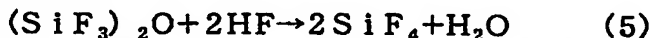
ここで、 $\text{SiO}_2$ の量をHFに対して、低モル比から理論モル比に近づけていくと、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ が副生物として生成する。これは生成した $\text{SiF}_4$ と $\text{SiO}_2$ が反応するためと考えられる。



この $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ は $\text{SiF}_4$ 中に含有された場合、半導体や光ファイバー用としては悪影響を与えるため除去する必要がある。

そのため、工程2で生成した $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含有する $\text{SiF}_4$ を第1反応器に戻し、第1反応器の硫酸中に含まれるHFと $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を反応させて $\text{SiF}_4$ と水にすることにより、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を除去することができる（工程3）。

#### 【0024】



このときの反応条件は、工程1と同じ条件で反応を行なうことができる。 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ とHFの反応は気相中でも硫酸液中でも進行する。 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ の生成割合が多いときは、 $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ に対するHFの接触時間を増やすように硫酸液中に吹き込むことが好ましい。

#### 【0025】

工程1～3は、バッチ式で行なうこともできるが、連続的に行なうことが好ましい。第1反応器の気相から最終生成物である $\text{SiF}_4$ を取り出す。

以上の説明および図1からわかるように、工程1、工程2、工程3で生成した $\text{SiF}_4$ は、HFと $\text{H}_2\text{O}$ を含む。従って、通常、第1反応器から取り出した $\text{SiF}_4$ を精製工程で精製する。

#### 【0026】

精製工程としては、第1に硫酸洗浄工程が挙げられる。硫酸洗浄により、HFと $\text{H}_2\text{O}$ が除去される。硫酸による洗浄方法としては、容器内に濃硫酸を張り込み、そこに工程1～3で生成した $\text{SiF}_4$ を吹き込んでも良いが、好ましくは塔中に硫酸を流通させ、硫酸流通方向とは逆の方向から、 $\text{SiF}_4$ を流通させる方が効果的である。また塔には接触効率を高めるため、充填物を詰めることが好ましい。硫酸濃度は高い方が除去効率が高いため好ましい。硫酸濃度は、90質量%以上が好ましく、さらに好ましくは95質量%以上

、もっとも好ましいのは98質量%以上である。また、吸収塔における硫酸温度は低い方が、HFや水の蒸発量が少ないため好ましいが、冷却しすぎると粘度が高くなり取り扱いが困難になる。そのため吸収塔の温度は10～50℃の範囲で運転する事が好ましい。ここで使用する硫酸はN<sub>2</sub>バブリングを行ない、事前にCO<sub>2</sub>を脱気した硫酸を使用することにより、工程1～3で生成したSiF<sub>4</sub>中に含有されるCO<sub>2</sub>も硫酸中に吸収し減少させることができる。

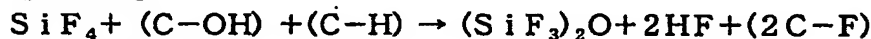
#### 【0027】

吸収塔を通過後もSiF<sub>4</sub>中には、塩化水素、硫化水素、二酸化硫黄、窒素、酸素、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、HFが不純物として含まれ得る。これらの不純物の中で窒素、酸素、水素、一酸化炭素などの低沸点以外の不純物はモレキュラーシービングカーボンで除去することができる。

#### 【0028】

ここで使用されるモレキュラーシービングカーボンは細孔径がSiF<sub>4</sub>の分子径よりも小さいものを用いることにより、SiF<sub>4</sub>を吸着させずに、HCl、H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>、HF等の不純物を吸着することができる。好ましく、細孔径5Å以下のもの、例えばモルシーボン4A（武田薬品工業株式会社製）を用いることができる。ここで用いるモレキュラーシービングカーボンは、水分、CO<sub>2</sub>等を除去するため、あらかじめN<sub>2</sub>などの不活性ガスの流通下、100～350℃の温度範囲で焼成することが好ましい。乾燥用N<sub>2</sub>は露点-70℃以上のものを使用し、焼成入口と出口の露点が同値となった時点で完了することができる。ここで焼成が終了したモレキュラーシービングカーボンは水分は完全に除去されているが、吸着剤表面に水酸基や酸化物が少量残っているため、SiF<sub>4</sub>を流通すると活性炭表面の水酸基や酸化物と反応して、(SiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OやHFを生成する。

#### 【0029】



#### 【0030】

このため、焼成後の吸着剤を使用する場合は、SiF<sub>4</sub>と吸着剤を接触させ、予め吸着剤表面をSiF<sub>4</sub>と反応し不純物を生成する部位とSiF<sub>4</sub>を反応させてから使用することで、副生する(SiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OとHFの生成を抑制することができる。接触させる方法としては、SiF<sub>4</sub>を流通しながら反応させ出口の不純物（例えばSiF<sub>3</sub>OSiF<sub>3</sub>）を分析し終点を確認する方法や、蓄圧して所定時間反応させる方法等が考えられる。接触反応温度は、不純物を吸着させる温度以上であれば、反応が問題なく進み、終了後は不純物吸着を問題なく行なうことができる。また反応圧力はSiF<sub>4</sub>が液化する圧力以下で行なうことが好ましい。処理のために使用するSiF<sub>4</sub>量を削減するという観点から考えると、大気圧程度で行なうことがさらに好ましい。また、使用するSiF<sub>4</sub>の純度は特に問わないが、不純物が大量に含まれるSiF<sub>4</sub>を使用する場合は、前処理が終了する前に吸着剤が破過を迎え好ましくない場合があるため、できるだけ高純度のSiF<sub>4</sub>を使用することが好ましい。さらに前処理で生成した(SiF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OやHFを含むSiF<sub>4</sub>は反応工程3に戻し精製することが可能である。

#### 【0031】

ここでSiF<sub>4</sub>が、モレキュラーシービングカーボンにより不純物を吸着除去した後、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO等の低沸点を含有している場合は、蒸留等の一般的な方法で、SiF<sub>4</sub>をさらに高純度化することができる。

#### 【0032】

次に本発明の方法で得られる高純度のSiF<sub>4</sub>の用途について説明する。

微細化する半導体デバイスに伴ってトランジスタ集積度を上げると、高密度化あるいは

個々のトランジスタのスイッチング速度を高速化できるというメリットがある。しかし配線による伝播遅延がトランジスタの速度向上メリットを相殺してしまう。線幅 $0.25\mu\text{m}$ 以上の世代では配線遅延が大きな問題となってくる。これを解決するために低抵抗の配線としてアルミに変わる銅配線の採用と配線間容量低減のために低誘電率層間絶縁膜採用が取られている。線幅 $0.25\sim 0.18$ または $0.13\mu\text{m}$ 世代で採用されている代表的な低誘電率材料にHDP（高密度）プラズマCVDによるSiOF（フッ素ドーパ酸化膜  $\epsilon=3.5$ 前後）がある。SiOFを層間絶縁膜とし配線をアルミ合金とするプロセス採用が進んでいる。このようなSiOF製造用のSiF<sub>4</sub>では、鉄、ニッケル、銅等の遷移金属や、リン、ホウ素等の特性を悪くする不純物の含有量が少ないことが好ましい。具体的には遷移金属、リンおよびホウ素の含有量はそれぞれ100ppb以下であることが好ましく、50ppb以下であることがさらに好ましく、特に10ppb以下であることが望ましい。かかる条件を満たす本発明の高純度SiF<sub>4</sub>はこのドーパ材料として使用することができる。

#### 【0033】

また、光ファイバー用ガラスはコア部とクラッド部からなるが、コア部は中心部で光を電送しやすくするためその周囲にあるクラッド部より屈折率を高くしている。屈折率を高くするためにはGe、Al、Ti等をドーパントとして添加するとよい。しかし、ドーパントにより光散乱が増加し光伝送効率が落ちる副作用がある。クラッド部にフッ素を添加すると屈折率を純石英より低くできるのでコア部に純石英もしくはドーパントを少なくした石英を使用でき光伝送効率をあげることが可能である。フッ素を添加するためにはガラス微粒子体（SiO<sub>2</sub>）にHe中のSiF<sub>4</sub>雰囲気中で加熱処理して行われる。かかるSiF<sub>4</sub>雰囲気では鉄、ニッケル、銅等の遷移金属や、リン、ホウ素等の特性を悪くする不純物の含有量が少ないことが好ましい。具体的には遷移金属、リンおよびホウ素の含有量はそれぞれ100ppb以下であることが好ましく、50ppb以下であることがさらに好ましく、特に10ppb以下であることが望ましい。かかる条件を満たす本発明の高純度SiF<sub>4</sub>は光ファイバー用ガスとして使用することができる。

#### 【0034】

シリコン型太陽電池はpin型光起電力素子からできているが、そのI型半導体層をSiF<sub>4</sub>で成膜すると、シリコン膜に微量のF原子が含有されることになる。このようにシリコン薄膜中のフッ素原子を含有させることにより、光起電力素子の表面から光が照射されると、熱とフッ素原子との相互作用により、結晶粒界近傍の原子の再配列が進むなどして構造歪みが緩和されたり、表面側から主に粒界を通して浸透してくると考えられる水分とフッ素が反応して生じる生成物が、未結合手を持つシリコン原子と結合したりし、荷電状態の変化を起こす等して、光変換効率が自己回復する。このような条件下で用いる製造ガスでは鉄、ニッケル、銅等の遷移金属や、リン、ホウ素等の特性を悪くする不純物の含有量が少ないことが好ましい。具体的には遷移金属、リンおよびホウ素の含有量はそれぞれ100ppb以下であることが好ましく、50ppb以下であることがさらに好ましく、特に10ppb以下であることが望ましい。かかる条件を満たす本発明の高純度SiF<sub>4</sub>はこのような太陽電池の製造に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0035】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

#### 【0036】

図2を参照して、本発明で用いる製造システムの概要について説明する。

図2において1及び3はそれぞれ硫酸タンク、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ タンクである。これらの硫酸及び $\text{H}_2\text{SiF}_6$ は、それぞれ定量送液ポンプ(2, 4)により第1反応器(7)に供給される。連続運転時においては、硫酸は生成ガスを洗浄する硫酸洗浄塔(5)を介して系内に入ることにより生成ガスの精製手段としても機能する。第1反応器(7)はオイルバス等の加熱手段(8)により所定温度に維持される。第1反応器内(7)に供給された各溶液は攪拌モーター(6)により均一に混合される。

#### 【0037】

第1反応器内で、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ は $\text{SiF}_4$ とHFとに分解される(工程1)。 $\text{SiF}_4$ ガスは大部分が気相に現われるので、これを連続的に供給する硫酸洗浄塔(5)を通して取り出す。第1反応器(7)中の気相は、サンプリングバルブ(11)から抜き出して分析することができ、硫酸洗浄塔(5)を通った $\text{SiF}_4$ ガスはサンプリングバルブ(23)から抜き出して分析することが可能である。

#### 【0038】

硫酸に分散させた $\text{SiO}_2$ をタンク(15)からバルブ(16)を介して第2反応器(17)に供給する。また、第1反応器(7)内の溶液が所定のレベルに達した時点で、第1反応器(7)の硫酸溶液(副生したHFを多量に含む。)をストップバルブ(12)により第2反応器(17)内に供給する。なお、第2反応器(17)はオイルバス等の加熱手段(18)により所定温度に維持する。また、第2反応器内(17)に供給された各溶液は攪拌モーター(14)により均一に混合する。

#### 【0039】

第2反応器(17)内で、工程1で生成したHFと $\text{SiO}_2$ を反応させ、不純物として $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ を含む $\text{SiF}_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ を生成させる(工程2)。 $\text{SiF}_4$ ガスは大部分が気相に現われるので、サンプリングバルブ(10)から抜き出して分析することができ、ストップバルブ(9)を開けることによりこれを第1反応器(7)中に導入し、不純物である $(\text{SiF}_3)_2\text{O}$ と工程1で副生したHFとを反応させ $\text{SiF}_4$ とする(工程3)。なお、第2反応器(17)内の硫酸濃度は硫酸タンク(20)からの追加供給により調整可能であり、バルブ(21)を介して排硫酸タンク(22)に取り出すことができる。従って、系内の液レベルは任意に調整可能である。

#### 【0040】

第1反応器の工程1で生成した $\text{SiF}_4$ ガスおよび第2反応器の工程2で生成し第1反応器の工程3で精製された $\text{SiF}_4$ ガスの混合物は、各反応器の反応が定常状態になった後、ストップバルブ(24)を開くことにより、予め焼成処理をした吸着剤(30)中に導入し吸着精製を行なう。吸着筒(29)の精製出口ガスもサンプリングバルブ(32)により分析できる。

#### 【0041】

以上の操作に基づき行なった実験操作の具体的結果を以下に示す。なお、以下の実施例では、システムの各要素の寸法に言及しているがこれらは任意のスケールで実施することが可能であり、また、反応装置等は反応条件に耐えるものであって反応の障害にならない限り任意の材質で構成できる。

#### 実施例1～8

#### 【0042】

第一反応器7(円筒型ポリテトラフルオロエチレン製反応器、 $\phi 100 \times 260\text{L}$ 、約2L)に予め規定濃度を調整した硫酸溶液を500ml仕込んだ。表1に示す条件となるように、硫酸溶液を温度まで加熱昇温し、硫酸溶液の濃度が一定となるように、20%H

$\text{SiF}_4$ 水溶液と98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ を加えた。反応液量が一定になるようにバルブ(12)から硫酸を抜いた。反応が定常状態になってからバルブ(11)より抜き出した生成ガスの分析をFT-IRで行ない、バルブ(13)より抜き出した硫酸溶液の分析をイオンクロマトグラフィーで行なった。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

表1

		実験条件			SiF <sub>4</sub> 中不純物濃度				液組成	
		20% H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 供給量 (g/min)	98% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 供給量 (g/min)	反応 温度 (℃)	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO <sub>2</sub> (体積%)	CO (体積%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (質量%)	HF (質量%)
実施例	1	4.0	24	80	3.5	2.8	0.05	0.09	85	0.8
	2	4.0	24	100	5.8	2.9	0.15	0.07	85	0.8
	3	4.0	24	120	10.8	2.8	0.17	0.06	85	0.7
	4	4.0	16	80	2.8	2.6	0.04	0.11	80	1.1
	5	4.0	16	100	5.6	2.7	0.09	0.09	80	1.1
	6	4.0	10	80	2.2	2.8	0.05	0.03	73	1.6

【0044】

実施例7～10

実施例1または4の $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を、バルブ(12)を通じて第二反応器(17)( $\phi 100 \times 260 \text{L}$ 、約2L)に定量的に供給した。供給された $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中のHF量に対して、 $\text{SiO}_2$ を $\text{H}_2\text{SO}_4$ に分散させた液を、窒素で加圧を行ない流量調節バルブ(16)で一定流量でコントロールしながら供給した。反応液温度はオイルバスで制御しながら行ない、反応液量が一定となるようにバルブ(21)から硫酸を定量的に抜き出した。反応が定常状態になってから、バルブ(10)から抜き出した生成ガスの分析をFT-IRで行なった。結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

表2

		実験条件					SiF <sub>4</sub> 中不純物濃度		
		使用した HF含有 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HF含有硫酸 (g/min)	SiO <sub>2</sub> 分散させた H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		反応 温度 (℃)	HF (体積%)	CO <sub>2</sub> (体積%)	(SiF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O (体積%)
				供給量 (g/min)	SiO <sub>2</sub> 濃度 (質量%)				
実施例	7	実施例 4	17.5	1.8	4.0	80	0.5	0.001	ND
	8	実施例 4	17.5	2.88	4.0	80	0.02	0.002	0.1
	9	実施例 4	17.5	3.5	4.0	80	ND	0.001	1.7
	10	実施例 1	27.2	4	4.0	80	ND	0.001	1.9

【0046】

実施例11、12

実施例9より得られた $\text{SiF}_4$ ガスをバルブ(9)より、実施例4と同様の条件で反応を継続している第一反応器(7)に供給した。バルブ(11)から抜き出した生成ガスの

分析をFT-IRで行なった。また、生成ガスを硫酸洗浄塔（5）を通じた後、バルブ（23）より抜き出したガスをFT-IRで分析を行なった。硫酸洗浄塔（5）は50cmの1/2インチのポリテトラフルオロエチレン製管にポリテトラフルオロエチレンの充填物（120ml）を入れた物を使用した。結果を表3に示す。

【0047】

【表3】

表3

	SiF <sub>4</sub> 中不純物濃度						SiF <sub>4</sub> 中生成量 (Nml/min)
	サンプル バルブ	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO <sub>2</sub> (体積%)	CO (体積%)	(SiF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O (体積%)	
実施例11	11	1.9	1.7	0.11	0.04	ND	184
実施例12	23	0.01	1.8	0.11	0.04	ND	184

【0048】

実施例13、14

実施例12のガスを吸着塔（29）に流通させ、N<sub>2</sub>のみで焼成した場合とN<sub>2</sub>に引き続いてSiF<sub>4</sub>で前処理を行なった場合を比較した。

吸着筒は3/4インチSUS管を使用し、吸着剤としてモルシーボン4A（武田薬品工業製）を100ml充填した。焼成はN<sub>2</sub>を400ml/minで流通しながら300℃に加熱して出口露点が一70℃以下になるまで行なった。室温まで冷却し、実施例12と同様のガスを流通し、出口ガスを分析した。

【0049】

また焼成後の吸着剤を高純度SiF<sub>4</sub>により処理を行なう場合は、吸着剤に室温でSiF<sub>4</sub>を100ml/minで流通し、出口ガスを継続的にFT-IRにより分析を行なった。出口ガスにヘキサフルオロジシロキサンが検出されなくなるまで前処理を行なってから、実施例12と同様のガスを流通し、出口ガスを分析した。結果を表4および表5に示す。

【0050】

【表4】

表4

実施例13 (SiF <sub>4</sub> 前処理なし)				
経過時間 (min)	SiF <sub>4</sub> 中不純物濃度			
	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO <sub>2</sub> (体積%)	(SiF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O (体積%)
10	0.05	ND	ND	0.13
30	0.04	ND	ND	0.1
60	0.01	ND	ND	0.05

【0051】

【表5】

表5

実施例14 (SiF <sub>4</sub> 前処理有り)				
経過時間 (min)	SiF <sub>4</sub> 中不純物濃度			
	HF (体積%)	HCl (体積%)	CO <sub>2</sub> (体積%)	(SiF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O (体積%)
10	ND	ND	ND	ND
30	ND	ND	ND	ND
60	ND	ND	ND	ND

## 【0052】

以上の結果に示されるように、FT-IRで検出不可能なレベルまで不純物濃度を低減したSiF<sub>4</sub>ガスを連続的に生産することができた。

【産業上の利用可能性】

## 【0053】

以上説明したように、本発明によれば、FT-IRで検出不可能なレベルまで不純物濃度を低減したSiF<sub>4</sub>ガスを連続的に生産することができる。このため、電子部品製造産業等が要求する高純度SiF<sub>4</sub>を提供することが可能となった。また、従来法で副生物として排出されていたHFがSiF<sub>4</sub>として利用されるため、原料の利用効率が高く、有害な排出物が抑制される。

【図面の簡単な説明】

## 【0054】

【図1】本発明の反応スキームの概略を示す。

【図1】本発明で使用し得る反応システムの概略を示す。

【符号の説明】

## 【0055】

- 1、20 硫酸タンク
- 2、4、19 定量送液ポンプ
- 3 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>タンク
- 5 硫酸洗浄塔
- 6、14 攪拌モーター
- 7 第1反応器
- 8、18、31 加熱手段
- 9、12、24、33 ストップバルブ
- 10、11、13、23、32 サンプリングバルブ
- 15 SiO<sub>2</sub>を分散させた硫酸タンク
- 17 第2反応器
- 16、21、27、28 バルブ
- 22 排硫酸タンク
- 25、26 流量計
- 29 吸着筒
- 30 吸着剤

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**